

com to US 4,961,750

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-48900

⑬ Int. Cl.⁴

C 14 C 3/22
C 08 F 2/24
8/44

識別記号

MBP
MHU

庁内整理番号

7365-4F
7224-4J
7167-4J ※

⑭ 公開 昭和64年(1989)2月23日

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全15頁)

⑮ 発明の名称 アクリレート鞣剤、その製法及び浸酸法及び鞣製法

⑯ 特 願 昭63-184764

⑰ 出 願 昭63(1988)7月26日

優先権主張 ⑱ 1987年7月27日 ⑲ 西ドイツ(DtE) ⑳ P3724807.3

㉑ 発 明 者 ユルゲン・クリストナ ドイツ連邦共和国ビツケンバツハ・バーンホーフシュトラ
ー 42
㉒ 発 明 者 エルンスト・ブフライ ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・アルハイルゲン・グ
デレル リンルメンスハウゼンシュトラーセ 3
㉓ 出 願 人 レーム・ゲゼルジャフ ドイツ連邦共和国ダルムシュタット・キルシエンアレー
ト・ミット・ベシユレ 17-21
ンクテル・ハフツング
㉔ 代 理 人 弁理士 矢野 敏雄 外1名
最終頁に続く

明 細 書

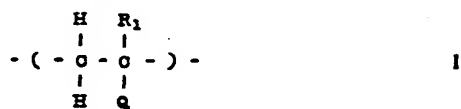
1 発明の名称

アクリレート鞣剤、その製法及び浸酸法及び
鞣製法

2 特許請求の範囲

1. 鞣剤が有機結合中のチオ基少なくとも1個
を有する成分少なくとも1種を含有すること
を特徴とする、鞣作用を有するアクリレート
重合体を含有するアクリレート鞣剤。

2. 鞣製作用物質として、式I:



[式中R₁は水素、メチル又は基OH₂COOR₂]

(式中R₂は水素又は炭素原子1~18個を
有するアルキル基を表す)を表し、Qは基
-COOM(式中Mは水素、アルカリ、アン
モニウム、アルカリ土類金属、又はクロム
陽イオンを表す)シアノ基、CONR₃R₄基(式
中R₃及びR₄は相互に無関係に水素又は炭素

原子1~6個を有するアルキル基を表すか又
はその他の窒素、酸素又は硫黄原子を含
んで複素環を生成する)を表す]の反復単位
を有する重合体Pを含有することを特徴とす
る請求項1に記載のアクリレート鞣剤。

3. 重合体P中の式Iの反復単位が自体同じで
あるか又は異なるものであることを特徴とす
る、請求項2に記載のアクリレート鞣剤。

4. 式Iの反復単位が重合体の100-X重量
%(Xはチオ含有成分の百分率含量である)
であることを特徴とする、請求項2及び3の
いずれか1項に記載のアクリレート鞣剤。

5. 式Iの反復単位が重合体Pの10~95重
量%、有利には40~80重量%であること
を特徴とする、請求項2及び3のいずれか1
項に記載のアクリレート鞣剤。

6. 重合体Pが200~300000の範囲の平
均分子量を有することを特徴とする請求項1
から5までのいずれか1項記載のアクリレ
ート鞣剤。

7. 重合体Pがクロムを添加した重合体錯化合物であることを特徴とする、請求項1から6までのいずれか1項記載のアクリレート系剤。
8. 重合体P中のクロムと単位の添加比が1:0.2~1:150であることを特徴とする、請求項7によるアクリレート系剤。
9. 重合体Pが、0~(100-X)重量% (その際Xはチオ含有成分の百分率含量を表す)まで式IA:



〔式中R₁は水素又はメチルを表し、Mは水素、アルカリ金属陽イオン、アンモニウム陽イオン又は持分に応じた原子価のクロム陽イオンを表す〕の単量体から成ることを特徴とする、請求項1から8までのいずれか1項に記載のアクリレート系剤。

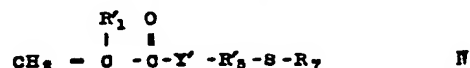
10. 重合体Pの酸価が100~800の範囲であることを特徴とする、請求項1から9までのいずれか1項に記載のアクリレート系剤。

V:



〔式中R₇は炭素原子2~24個、特に2~18個、更に特に2~12個を有する、分枝していてもよく、環状であつてもよいアルキル基を表し、その際アルキル基はヒドロキシ置換されていてもよく(式VAの化合物)又は基-(CH₂)_n-NR₃R₄ (式中R₃及びR₄はR₅及びR₆と同じものを表し、nは2~6を表す)を表す(式VBの化合物)か又は基-R₈-OOR₉ (式中R₈は分枝していてもよく、その他のOOR₉基で置換されていてもよい炭素原子数2~6のアルキレン基を表し、その際-SHは第一、第二又は第三炭素原子と結合していてもよく、R₉は水素又は炭素原子1~6個を有するアルキル基を表す(式VOの化合物))のメルカプト化合物少なくとも1種類が存在していることを特徴とする、請求項1~6及び9~11項に記載のアクリレート系剤の製法。

11. アクリレート系剤中の有機結合の硫黄の含量が少なくとも5重量%~40重量%までであることを特徴とする、請求項1から10までのいずれか1項に記載のアクリレート系剤。
12. コモノマーとして、式II:



〔式中、R₁は水素又はメチル、Yは酸素又は基-NR₆ (式中R₆は水素又は炭素原子1~18個を有するアルキル基を表す)を表し、R₅は炭素原子1~18個、有利には2~6個を有する分枝していてもよいアルキレン基を表し、R₇は炭素原子1~18個を有するアルキル基を表す〕の化合物を重合体P中の単量体の合計に対して2~20重量%の含量で使用することを特徴とする、請求項1~6項及び9~11項のいずれか1項に記載のアクリレート系剤の製法。

13. 重合体Pを生成する重合で、単量体の合計に対して少なくとも5~60重量%までの式

14. 水性のアクリレート系剤を含有する処理液に式Vのメルカプト化合物少なくとも7~40重量%を添加することを特徴とする、請求項1~6及び9~11及び13項のいずれか1項に記載のアクリレート系剤の製法。

15. 請求項1~4に記載のアクリレート系剤を浸液に使用することを特徴とする浸液法。

16. 請求項1~14までのいずれか1項に記載のアクリレート系剤を使用することを特徴とする、主剤製法。

17. 請求項1~14までのいずれか1項に記載のアクリレート系剤を使用することを特徴とする後剤製法。

18. 重合体P中のクロムと単位Qの添加比が1:0.1~1:100であることを特徴とする請求項7、8、15及び16のいずれかに記載のアクリレート系剤を使用する製法。

19. 重合体P中のクロムと単位Qの添加比が1:0.3~1:50であることを特徴とする請求項7、8及び17のいずれか1項に記載の

アクリレート様剤を使用する鞣製法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、皮革製造で、特に浸酸、クロム鞣製及び後鞣製で使用するためのクロムポリアクリレートに関する。

〔従来の技術〕

全体の皮革製造でクロム鞣が現在約80%を占めている。しかしクロム化合物は費用の面からも環境上の観点からも全く問題がないとは言えない。従つて業界は方法の改善、特にクロム消費に関する改善にかなり多大な努力を費やしている。

主として強力にマスキングされた (maskiert) クロム鞣剤が使用される〔ウルマンズ・エンスアイクロペディア・オブ・インダストリアル・ケミストリー (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry) 第5版、A7巻、81～83頁、VCH; ダルムシュタット (Darmstadt) 1986; ビブリオテーク・デス・レーデルス

廃水中のクロム含量を減少させるその他の処理方法は再循環である〔J.E. バーンズ (Burns) その他著 J. Soc. Leather Technol. Chem. 60巻、106 (1976); H.W. アーノルディ (Arnoldi) その他著、同書、60巻、106 (1976) 参照〕。この場合に浸酸として又は鞣処理液と一緒に鞣処理液を直接再使用することも提案されている。この方法を使用することによつて、鞣必要量を約20%減らすことができる。しばしば再循環法の他にクロム沈殿も行なわれる〔H. ヘルフェルド、ダス・レーデル (Das Leder) 25巻、134頁 (1981); J.M. コンスタンテン (Constantin) その他、ダス・レーデル 31巻、52頁 (1980) 参照〕。その際クロムをアルカリを用いて沈殿させ、再溶解後に再び使用する。

特許文獻には、浸酸及び鞣製でポリアクリル/メタクリル酸の使用が記載されており、この場合に改良されたクロム消費が観察される。鞣剤として特にクロム鞣におけるポリ(メタ)

(Bibliothek des Leders)、H. ヘルフェルド (Herfeld)、第3巻、ゲルブミツナル、ケルプング・ウント・ナツヘゲルプング (Gerbmittel, Gerbung und Nachgerbung)、67～88頁、ウムシュラクフェルラク (Umschlag-Verlag)、フランクフルト1984参照〕。

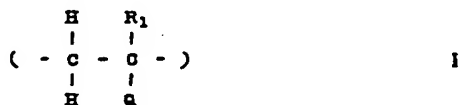
マスキング剤としては有利にはモノ-及びジカルボン酸を用いる。この種のクロム節約法では酸化クロム含量は、常用の方法の場合に(生皮に対して)1.9～2.5重量%であるのに対して、 Cr_2O_3 0.8～1.3重量%である。低い酸化クロム供給にも拘らず、ウェットブルー (Wet Blue) 中の酸化クロム含量は乾燥重量に対して4～5重量%である。総処理液の残処理液(約20%)中の Cr_2O_3 含量は0.3～1.5g/lである。高消費 (hoch-aussehrend) 法を用いて製造される完成革は一般により高度の塊充性及び硬緻面性 (Festnarbigkeit) を生じ、又均一な染色も生じる。

アクリル酸の適性も多々記載されている〔フランス特許 (FR-A) 第1 415 763号、第1 549 717号明細書、西ドイツ特許 (DE-A) 第1 930 225号、第27 55 087号明細書、米国特許 (US-A) 第3 997 486号明細書、欧州特許 (EP-A) 第1 18 213号明細書、コジレバ (Kosyрева) その他著、ケミカル・アブストラクト (Chemical Abstracts) 89巻、131 079q; ラルキナ (Larkina) その他著、ケミカル・アブストラクト 79巻、6807w参照〕。西ドイツ特許 (DE-A) 第27 55 087号明細書には、場合により付加的にジカルボン酸、乳化剤及び酸結合剤を混合した $\text{Cr}(\text{III})$ 塩の存在で鞣製作用物質を用いて生皮又は革を鞣製する及び/又は後鞣製するための方法が記載されているが、その際、鞣製作用物質としてカルボキシル基含有単量体の重合体及び/又は重合化合物を使用している。有利には重合体は分子量約170～30000を有する。西ドイツ特許 (DE-C) 第34 06 912

号明細書には、染料様製、特にクロム様製した革の後様製法が記載されているが、その際革をカルボキシル基を含有する、クロムを添加した有機重合体錯化合物の水溶液を用いて処理する。両方の文献で、特にアクリル酸及び／又はメタクリル酸から成る酸性の重合体又は共重合体の使用が推奨されている。更に英国特許(GB-A)第2068999号明細書には、皮を多価塩の塩、例えばクロム塩及びカルボキシル基を含有するか又はヒドロキシ基を含有する重合体又はオリゴマーを用いる皮の処理を行なう皮安定性を改良する方法が推奨されている。その際重合体の分子量は有利には500以上である。

チエコスロヴァキア特許(CS-A)第208566号明細書には、中性化合物(エステル、エーテル)から加水分解によつて得られたポリブテン骨格を有するオリゴマー〜ポリマーの酸を基礎とする合成様剤が記載されている。加水分解の間又はその後反応混合物にクロム塩を添加することができる。150〜2500の分子量

特に満たすことが判明した。[IUPAC推奨・ナメンクラチャー・オブ・オーガニック・ケミストリー(Nomenclature of Organic Chemistry)・バターワース(Butterworths)、1969、211頁により、名称チオは-S-基を表す]。作用物質として本発明によるアクリレート様剤は、一般式I:



[式中、 R_1 は水素、メチル又は基 $-\text{CH}_2\text{OOR}_2$ (式中 R_2 は水素又は炭素原子1〜18を有するアルキル基を表す)を表し、 Q は基 $-\text{COOM}$ 、シアノ基、 $-\text{OONR}_3\text{R}_4$ -基を表し、その際 R_3 及び R_4 は相互に無関係に水素又は炭素原子1〜6個を有するアルキル基を表すか又はその他の塩素原子、酸素原子又は硫黄原子と含んで(有利には飽和の)複素環を形成し、 M は水素、アルカリ金属-、アンモニウム-又はアルカリ土類金属-又はクロム陽イオンを表す]の反復単位

範囲が浸透力に関して特に有利であると記載されている。特に後様製に使用されるアクリレート乳濁液から特に出発する。

西ドイツ特許(DE-A)第311496号明細書では後様製で陽イオン基を有するポリアクリルアミド又はポリメタクリルアミドの共重合体が推奨されている。

[発明が解決しようとする課題]

前記のように現在の全観点にてできる限り応じ、しかも使用されるクロムを最大限利用する製革を可能にするクロム様製法が求められている。特に得られる革の最良の染色性が重視される。常用の方法では処理液の酸化クロム含量(20%の処理液に対する)は一般に6〜8g/lである。ウェット・ブルー中の Cr_2O_3 含量は一般に同様に4〜4.5重量%である。

[課題を解決するための手段]

アクリレート様剤が有機結合のチオ基少なくとも1個を有する成分少なくとも1種類を含有する場合に、特にクロム様製で当業者の要求を

を有する規則的な重合体Pを含有し、その際、有機結合中のチオ基少なくとも1個を有する成分は、 Q が式Iの反復単位で同一又は異なるものであつて良く、重合体P中の式Iの反復単位分が常に少なくともその水溶性(20℃での)を保証するように十分大きいような割合の、重合体Pの成分であるのが有利である。

有機結合中のチオ基少なくとも1個を有する成分のアクリレート様剤の本発明により所望の含量は、次の方法又はその組合せにより得ることができる:

方法a):

式Vのメルカプト化合物少なくとも5、有利には少なくとも10、特に少なくとも15重量%及び60重量%まで(単量体合計に対して)の存在における重合による重合体Pの製造及び／又は、

方法b):

重合体Pが成分として式IIの単量体から成る共重合体であること及び／又は

方法。):

使用される処理水溶液中のアクリレート様剤が有機結合確率少なくとも7、有利には少なくとも10、特に少なくとも15重量%及び40重量%までを(例えば式Vのメルカプト化合物の成分として)含有すること。

重合体P

有利には式Iの反復単位は重合体Pの(100-X)重量%であり、その際Xは有機結合中のチオ基少なくとも1個を有する成分の百分率含量である。

特に式Iの反復単位は重合体Pの10~95重量%、特に60~80重量%である。

重合体Pは一般に200~30000、特に200~15000、更に特に200~1500の範囲の平均分子量を有する(平均分子量の測定はゲル透過クロマトグラフィーによる)。

有利には本発明により使用されるアクリレート様剤はクロムを添加した重合体錯化合物である。

[式中、 R_1 は水素又はメチルを表し、 M は水素又はアルカリ陰イオン例えばナトリウム、カリウム、アンモニウム、又はクロム陽イオン(価数に応じた分)を表す]の単量体から成るが、その際Xは有利には5~60重量%、特に10~40重量%、特に20~40重量%である。更に重合体Pは、式IB:



[式中 R_1 は前記のものを表す]の単量体から0~50重量%、有利には0.5~30重量%、特に5~20重量%まで成るか及び/又は式I'0:



[式中 R_1 、 R_5 及び R_6 は前記のものを表す]の単量体から0~50重量%、有利には5~20重量%まで成るか及び/又は式I:



る。特にクロムを添加した重合体錯化合物は、重合体Pから誘導したようなものである。

一般に重合体P中のクロムと単位Q(式I参照)の添加比は1:0.2~1:150が有利であるといえる。浸漬及び主線製でクロムを添加した重合体錯化合物を使用する際に、クロムと単位Qの(数量的)比は有利には1:0.3~1:100、特に1:0.4~1:3の範囲である。

後線製における特に有利な使用では、クロムと単位Qの比は一般に同様に1:0.3~1:100、有利には1:0.3~1:50、特に1:0.2~1:2.5の範囲である。

総じて、多陰イオン特性を有する重合体Pが特に有利である。

本発明により使用される重合体Pは、従つて有利には、0~(100-X)重量%までの式IA:



[式中 R_1 は前記のものを表し、Yは酸素又は基-NR₆を表し、 R_5 は場合により分枝した炭素原子1~8個、有利には2~6個を有するアルキレン基を表し、ZはOH基又は基-NR₅R₆(式中、 R_5 及び R_6 は R_5 及び R_6 と同じものを表す)か又は基-CN又は基-SO₃M⁺又は基



表し、qは0又は1を表し及びM⁺は前記のものを表す)の単量体から成つてよい。

本発明により使用される重合体P中の式Iの単量体の含量は、一般に0~60重量%、有利には2~40重量%、特に10~30重量%の範囲である。二鎖的な量、すなわち0~20重量%、特に0.5~15重量%、更に特に1~12重量%の範囲で本発明により使用される重合体Pは、なお一般式II:

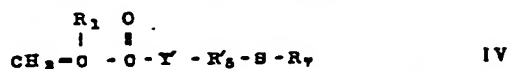


〔式中 R_1 は前記のものを表し、 L は基 $-OOR_0$ 、

又は $-OO-R_0$ 、又は基 $-OR_0$ (式中、 R_0 は炭素原子 1~20 個、有利には 1~12 個、特に 1~4 個を有するアルキル基又はヒドロキシアルキル基、炭素原子 5~6 個を有するシクロアルキル基を表す) を表すか又は L は場合により炭素原子 1~2 個を有するアルキル基 1 個又は 2 個で置換されたフェニル基を表す〕の非親水性単量体から成つていてもよい。

式Ⅱの単量体は一般に僅かしか又は全く水溶性ではない。

例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、ヒドロキシエチルアクリレートが挙げられる。最後に重合体 P は 0~30 重量%、有利には 2~20 重量%、分子中にチオ基を有する式Ⅲ：



〔式中 R_1 、 Y 及び R_2 は前記のものを表し、 R_7 は炭素原子 1~6 個を有するアルキル基を表す〕

例えば式中 R_2 が前記のものを表し、 Z が $-SO_3H$ を表すもの、例えば β -スルホエチル(メタ)アクリレート、 β -スルホエチル(メタ)アクリルアミド、 N -アクリロイル-2-アミノ-2-メチルプロパン-スルホン酸、2-アクリルアミド-ドデカンスルホン酸及び同族体のメタクリルアミノ化合物が有利である。

更に Z が $-ON$ を表す化合物としては、2-シアノエチルアクリレート、2-シアノエチルメタクリレート、2-シアノ-1-メチルエチルアクリレート及び 2-シアノ-1-メチルエチルメタクリレート、 N -2-シアノエチルアクリルアミド及び N -2-シアノエチルメタクリルアミドが挙げられる。

Z が $-OH$ を表す単量体の代表例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート及び 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリル

の単量体から成つていてよい。

例えば、2-エチルメルカプトエチルアクリレート及び 2-エチルメルカプトエチルメタクリレート、2-イソプロピルメルカプトエチルメタクリレートが挙げられる。

式ⅠAの代表例としては、アクリル-及びメタクリル酸又はそれから誘導される塩、例えばアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、特にナトリウム塩又はカリウム塩が挙げられる。すなわち例えばアクリル酸 90 重量%及びアクリル酸エチル 10 重量%から成る重合体 P が挙げられる。

式ⅠBの単量体の代表例としては、アクリロニトリル及びメタクリロニトリルが挙げられる。

式ⅠCの代表例としては、アクリルアミド及びメタクリルアミド及び N -アルキル置換されたアミド(すなわち第一アミン H_2NR_2 の誘導体)が挙げられる。更に式ⅠCの代表例は、式中 R_3 が基 $(CH_2)_2$ 、 $-(CH_2)_3$ 、 $-CH_2-OH(CH_2)-CH_2-$ 、又は $-CH_2-O(CH_2)_2-OH_2-$ を表すものである。

アミド、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート及び 4-ヒドロキシブチルアクリレートが挙げられる。

重合体 P の単量体成分ⅠA、ⅠB、ⅠC、Ⅰ、Ⅱ及びⅢは、各々合せて 100 重量%になる。誘発作用物質又は誘発助剤として使用するため、生じる重合体 P は (a) それ自体が水溶性であるか又は (b) 調整可能な加水分解により水溶性の誘導体に変えることができる。

一般に重合体 P は、クロム酸の前処理に 1~80 重量%、有利には 5~60 重量%、特に有利には 10~40 重量%の量で水溶液 PL で前処理して投入される。有利には重合体 P の酸価は 100~800、特に 600~800 の範囲である。

重合体 P を式ⅠAの単量体 60~95 モル%、式ⅠBの単量体又は式ⅠC及び式Ⅱの単量体 10~40 モル%、式Ⅲ及び/又は式Ⅳの単量

体0～30モル%から製造するのが特に有利である。

重合体水溶液PLの製造は、重合体Pを水に溶かすか又は既に記載したようにそれ自体は不溶性であるか又は完全には可溶性でない重合体・Pの前駆物質・を加水分解することによつて行われる。後者の場合には一般に、製造から25モル%の親水性単量体を含有するような重合体が該当する。

有利には不溶性又は完全には可溶性でない重合体VPをアルカリ類、特にNaOH、KOH又はアンモニア水を一般に25～70%アルカリ溶液を用いて温度20℃～220℃で加水分解する。沸点より上の温度では圧力釜中で一般に15～20atüの圧で加熱する。反応時間は使用されるアルカリ類の特性と濃度及び温度により、一般に5～24時間の範囲である。引続き出を酸、有利には稀酸に溶解性の酸、特に有機酸例えば醋酸、酢酸又はジカルボン酸、例えば硫酸、マロン酸、グルタル酸、特にアジピン酸

及び/又は琥珀酸を用いて、2.5～7.5有利には3～7の間の値に調整する。酸性にするために低分子量の酸の代りに重合体の酸、例えばアクリル酸又はメタクリル酸の重合体を使用することもできる。加水分解法及び酸性化は西ドイツ特許(DB-A)第3248485号明細書により実施することができる。

重合体Pの製造

所望の構造の重合体Pの製造は、前記のように単量体IA、IB及びIO並びに場合によりI、II及びIVをラジカル重合することによつて行いか又は重合体VPの加水分解による分解(前記参照)により行うことができる。有機結合中のチオ基少なくとも1個を有する成分の本発明により所望の方法(a)による含量の調整は、自体公知の方法で全単量体を、式Vのメルカプト化合物の単量体に対して少なくとも5、有利には10、特に20重量%及び60重量%までの存在で、ラジカル重合することによつて行う。

前記の単量体のラジカル重合は、自体公知である[例えばH. ラウフ・プンテガム(Rauch-Puntigam)、Th. フェルケル(Völker)、・アクリル・ウント・メタクリルフェルビンドゥンゲン(Acryl-und Methacrylverbindungen)、スプリングェル・フェルラーク(Springer-Verlag)1967; ホウベン・ウェイ(Houben-Weyl)、第4版、第XV/1巻、マクロモレクラーレ・シュツツフエ(Makromolekulare Stoffe)、1部、1010～1078頁、ゲオルグ・ティエ・フェルラーク(Georg Thieme Verlag)1961参照]。式IA、IB及びIO又は式IIの親水性単量体が該当する場合には、例えば水溶液中で有利には水溶性開始剤、例えば $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 等の添加下に重合させることができる。開始剤の濃度は一般に単量体に対して0.01～20重量%である。単量体の濃度はしばしば30重量%より下、例えば10～25重量%(総バッチに対する)である。しかしこれより高くしてもよい。前記の式IA～

IO及びIIの水溶性単量体、特に(メタ)クリルアミド及び(メタ)クリル酸用い、いわゆる逆懸濁重合(die umgekehrte Suspensionspolymerisation)を有利に使用することもでき、この重合では単量体の濃水溶液、例えば油相、有利には炭化水素中の10～60重量%溶液を乳化し、水溶性開始剤を用いて重合する。

分散剤としては、特に「浸透乳化剤」例えばアルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属スルホン酸塩及びアルカリ土類金属珪酸塩、及び水酸化アルミニウム、親水基を有する重合体例えば炭水化物、例えば澱粉及びセルロース誘導体、蛋白質化合物、例えばゼラチン、水溶性合成高分子重合体例えばポリ酢酸ビニル、ポリ(メタ)アクリル酸及びポリ(メタ)アクリルアミド及び/又は種々の溶解度の重合体単位を有するブロック-又はグラフト共重合体が挙げられる[西ドイツ特許(DB-O)第1081228号明細書、米国特許(US-A)第3767629号明細書、西ドイツ特許(DB-A)第2009218

号明細書]。多くの場合水相に対して0.5～約5重量%を使用するにすぎない。反応器としては一般に、場合によつては下から作動する羽根式攪拌機を有する、不連続性反応釜を使用する。

その他の重合方法、例えば溶液重合を使用する場合には、その他の助触媒、例えばアゾ開始剤(アゾイソ酪酸ニトリル)又は過酸化物(ジ- ϵ -ナフチルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド)を0.01～10重量%の量で使用してもよい(ラウフ-ブントガム前記引用文中参照)。

多くの場合にも有機結合中のチオ基を有する(成分自体として)成分の担体(Überträger)としては有利には式V:



[式中、 R_7 は炭素原子2～24個、特に2～18個、更に特に2～12個を有する場合により分枝しており、場合により環状のアルキル基(その際アルキル基はヒドロキシ置換されてよい)(式VAの化合物)又は基 $-(OH_2)_n-NR_8^aR_9^a$ (式中 R_8^a 及び R_9^a は R_8 及び R_9

エル(Mitchell)その他ラバーエイジ(Rubber Age)(N.Y.)62巻、56頁(1947)]、特にヒドロキシ置換されたアルキルメルカプタン例えば2-メルカプトエタノール及び不溶性メルカプタン[米国特許(US-A)第2974123号明細書]が挙げられ、式VBの代表例としては例えば β -(ジ- n -アミルアミノ)エチルメルカプタン[米国特許(US-A)第2620328号明細書]が挙げられる。式VCの代表例としてはメルカプトモノ-及びジカルボン酸、例えばメルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプト琥珀酸及びその脂肪酸 O_1-O_6 、アルコールとのエーテルが特に挙げられる。

式VのBH基を有する多数の化合物を同時に使用することもできる。方法(a)の場合の本発明によるアクリレート系剤の含量を、式VAの化合物で重合調整剤としての作用のために一般的な濃度範囲より著しく上である。いわゆる硫黄調整剤の濃度は一般に単量体に対して0.05～

と同じものを表し、 n は2～6を表す)(式VBの化合物)又は基 $-R_8-OOR_9$ (式中 R_8 は場合により分枝しており、場合によりその他の OOR_9 基で置換された炭素原子2～6個を有するアルキル基を表し、その際-BHは第一、第二又は第三炭素原子と結合していてもよく、 R_9 は水素又は炭素原子1～6個を有するアルキル基を表す)(式VCの化合物)を表す]のメルカプト化合物が挙げられる。

式VAの化合物の代表例としては、例えば n -アルキルチオール、例えば n -ナフチルメルカプタン、 n -アミルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、ロロール(LOROL)[®]型から成るメルカプタン、 n -ナトラデシルメルカプタン、 n -オクタデシルメルカプタン、更に第三脂肪酸メルカプタン例えば ϵ -ナフチルメルカプタン、 ϵ -メンタンチオール[米国特許(US-A)第2535557号明細書]、 ϵ -ドデシルメルカプタン、 ϵ -ナトラデシルメルカプタン、 ϵ -ヘキサデシルメルカプタン[G.R.ミツシ

2(最高5)重量%の範囲である。

方法(a)による本発明のアクリレート系剤ではアクリレート系剤Vの硫黄含量は処理水溶液中の重合体に対して少なくとも7、有利には14重量%までである(すなわち多くの場合に、場合によりその他の系剤助剤、例えばアルミニウム化合物の添加下にクロムを添加した重合体錯化合物の形の水性媒体中に存在する重合体Pに対して)。本発明の特に有利な態様では、有機結合のBH基少なくとも1個を有する成分を式Vの化合物として完全には又は部分的に重合体Pの重合で使用する。特に式VAの化合物は前記のように多かれ少なかれ卓越した調整剤特性を有し、重合において分子量の調整に役立つ(ホウベン-ウエイル前記引用文第XV/1巻、320～324頁参照)。従つてこの化合物は自体公知の方法で(製造参照)例えばペルオキシ化合物の種類、特に水溶性ペルオキシ化合物、過酸化物及びアゾ化合物と共に重合で使用する事ができる。

アクリレート染料の製造

クロム染料として先ず自他公知のクロム染料(公知技術参照)、すなわち公知のイソ・ポリ塩基に結合する三価クロムの塩を使用する。これは、主として、一般に市販製品として既に塩基性に調整してある、二酸化硫黄又はその他の(有機)還元剤を用いる重クロム酸ナトリウムの還元によつて一般に得られる硫酸クロム(Ⅲ)を基礎とする粉末状のクロム染料又は高濃度のクロムアルカリ溶液である。[ウルマンズ・エンシクロペディー・デル・テヒニッシェン・ヒエミー(Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie)4版、9巻、615頁及び16巻、146頁; F. スターナル(Stather)ゲルペライヒエミー・ウント・ゲル・ペライテテクノロジー(Gerberiechemie und Gerbereitechnologie)アカデミー・フェルラーク(Akademie-Verlag)、ベルリン1967、402~439頁参照]。

クロム塩又はクロム処理液の塩基度、すなわ

希釈後の重合体Fの濃度の標準値は、重合体F約1重量部を水15~25重量部に溶かすこととされている。このためにクロム染料に、有利には徐々に、例えば常に攪拌することによつて良好に混合しながら、添加する。その際染料は、錯形成下に溶解する。引続き有利には更にしばらくの間、例えば2~3時間更に攪拌し、短時間、例えば15~30分間約70~80℃に加熱し、冷却させる。

製造時からKF-BH、例えばノ・ドデシルメルカプタン約10~60重量%の含量を有する、分子量範囲300~2000のアクリル酸エチル約10重量%を有する共重合体又はポリアクリル酸、ポリメタクリル酸の使用が特に有利である。

染料の使用

本発明によるチオ基含有クロム・ポリアクリレート染料を使用する際は、有利には濃厚処理液で操作する(20~40%)。使用は、前駆-又は主クロム染料を添加した短時間後に行う。

塩又は溶液中でOH基と結合しているクロムの量の量単位は、特に33~58%までである。

「クロム・不溶・法(Chrom-Ungelöst-Verfahren)」で使用されるクロム染料が挙げられる。

市販の染料のクロム製品としては、製品バイクロム(BAYCHROM)[®][バイエル(Bayer)AG]、クロメタン(CHROMETAN)[®][ブリタニッシュクロム&ケミカルス(Britisch Chrome & Chemicals)]、クロミタン(CHROMITAN)[®](BASF)、クロモザール(CHROMOSAL)[®](バイエルAG)、サルクロモ(SALCHROMO)[®][ストッパニー(Stoppani)、イタリア]が挙げられる。特に酸化クロム26%及び塩基度33%を有する市販の染料の使用が挙げられる。使用される量はクロムと単位qの所望添加比による。

重合体Fは、-例えば比較的濃縮された水溶液の形で-10~60重量%、標準値約40重量%の範囲で、又は固体の形で使用し、水で溶かすか又は希釈する。

[Bibliothek d. Leders, Hrsq.H. ヘルフェルド(Herfeld)、3巻、175頁以降、ウムン Schau-Verlag)フランクフルト]。

前駆製

クロムポリアクリレート染料を直接溶液中、塩-及び酸添加後、又は浸漬後に前駆製のために使用することができる。

浸漬に食塩及び常用の酸、有利には硫酸/硫酸を有利にはこの順序で添加する(F. スターナル前記引用文中423~424頁参照)。浸漬時間は平均して1~2時間である。

こうして前駆製した革を割り落とし(spalten)し、削り落した(falsen)革の種類に応じてクロム染料、合成タンニン剤又は植物タンニン染料又はこれらの組合せを用いて染料製することができる。

染料

クロムポリアクリレート染料の製造で付加的になかマスク作用を有するモノ-又はジカ

ルボン酸を使用すると、非常に高度にマスキングされた鞣剤が得られる。

高度にマスキングされたクロムポリアクリレート鞣剤を使用する場合には、鞣製の間にpH 4.0～4.5に中和するのが有利である。これは例えば高塩基性の、自己中和性のクロム鞣剤と一緒に使用することによつてか又は酸化マグネシウム又は $MgCO_3/CaCO_3$ （ドロマイト）を添加することによつて行うことができる。鞣製は慣例のように例えば常用の種類の浸酸に次いで行われる〔例えばF. シュテナーナル前記引用文 423～424頁参照〕。有利には、市販の33%塩基性クロム鞣製による前処理の後にクロムポリアクリレート鞣剤を主鞣製で塩基化剤と一緒に使用する。

鞣製時間は慣例のように皮の種類及び起源により一定の範囲内である。

例えば牛生皮〔割り厚さ（Spaltstärke）約2.0～3.5mm〕では約6時間から1昼夜と考えられる。その際揺動するのが有利である。温度

色するため特に有利に使用される。同様に非常に美しい色の均等性も観察される。硫黄不含有のクロムポリアクリレートに比較して、相応する硫黄含有の化合物は、クロム鞣剤の沈澱を生じることなしに、中和してより高い最終値にすることができる。より高い中和pH値は、更に処理液に対してより高いクロム鞣剤の消費（Ausbehrung）を有する。更に硫黄含有のクロムポリアクリレート鞣剤を用いる鞣で革のより充実した触感が得られる。

次に本発明を実施例につき詳説する。限界粘度（ ml/g ）の測定はIZOD 1628～6により行い、還元粘度はDIN 1342による。

例

使用例1

割り厚さ2.0mmの、脱灰され、酵解された牛生皮100kgを下記のように処理する：

家具革：

浸酸：

20.0%の水、温度23℃

は室温より上、例えば38～40℃であるのが有利である。

有利な作用

硫黄含量7～20重量%（重合体に対する）を有する重合体Fの誘導体としてクロムポリアクリレート鞣剤を使用することが特に有利である。有利には重合体Fは200～1500の範囲の分子量を有する。

この重合体Fを用いて特に、同じ分子量範囲の硫黄不含有の重合体とは反対に室温（約25℃）で少なくとも8週間以上貯蔵する場合に硬化してゼラチン様の塊にならない液体調整物を製造することができる。

意図外にも比較的高い硫黄含量を有するクロムポリアクリレート鞣剤で臭気発生が減少されるか又は排除されることが確認された。硫黄含有のクロムポリアクリレート鞣剤は硫黄不含有のクロムポリアクリレート鞣剤と反対に非常に均一な炭青色の染色を有するウェット・ブルーを生じ、このウェット・ブルーはバステル色に染

5.0%の食塩水、10～15分間揺動

0.7%の硫酸、10分間揺動

0.5%の硫酸、90分間揺動

フロムクレゾールグリーンを塗る：90%黄色

処理液のpH 2.8～3.0

クロム鞣：

3.2%のクロム鞣剤（ Cr_2O_3 26%、塩基度33%）

（例えばクロモザールB[®]、バイエルAG）

60分間揺動、処理液のpH 3～3.5

2.8%クロムポリアクリレート鞣剤、5～6°Be'（ Cr_2O_3 含量7.2%、ポリアクリレートの分子量1200～1300； $Cr : COOH$ 比1：1.6、生成物と同じ、硫黄含量：7.7重量%）

0.5%酸化マグネシウム

1夜又は6時間揺動、

温度38～40℃、処理液の最終pH：4.0～4.2。

1. 酸化クロム供給：1.0 %
2. 革中の Cr_2O_3 含量：4.6 %
3. 残処理中の Cr_2O_3 含量（処理液の25 %）：
0.78 g / l
4. 収縮温度 98 °C

ウェット・ブルー中のクロム分散は均一である。

ウェット・ブルーを公知方法で、例えば芳香族合成タンニン及び／又は植物タンニン鞣剤を用いて後鞣製し、染色し、加脂する。

得られる革は常用のクロム鞣製法（ Cr_2O_3 供給1.9 %）で製造したようなものに比べてより填充性及び硬緻面性（festnarbig）である。更にクラスト（crust）革の表面光沢及び染色均一性を強調すべきである。使用例3の革に比べて、この革はより高度の硬緻面性を示すが、柔軟性は少し劣る。

比較値：（常用の鞣製法）

酸化クロム：革：4.4 %

残処理液（処理液の20 %）：6.1 g / l

～1300、生成物1と同じ、 $\text{or} : \text{COOH}$ 比は1 : 1.6、硫黄含量：7.7重量%

0.5 %の酸化マグネシウム

1夜又は6時間揺動、温度40 °C

最終pH値：4.0

酸化クロム：革：4.5 %

残処理液（処理液の25 %）：0.67 g / l

酸化クロム供給：1.3 %

収縮温度：100 °C

ウェット・ブルー中のクロム分散は均一である。

ウェット・ブルーを公知方法で、例えば芳香族合成タンニン剤及び／又は植物タンニン鞣剤を用いて後鞣製し、染色し、加脂する。完成したクラスト革は均一な染色を示す。この革は填充性であり、硬緻面性である。使用例4の革に比してこの革は改良された硬緻面性を有し、多少の填充性及び染色均一性を有する。

使用例3

割り厚さ1.8～2 mmの、脱灰され、酵解され

酸化クロム供給：2 %

使用例2

割り厚さ3.5 mmの脱灰され、酵解された牛生皮100 kgを下記のように処理する：

靴の上革

浸漬：

25.0 %の水、温度33 °C

5.0 %の食塩水、15分間揺動

0.7 %の硫酸、10分間揺動

0.5 %の硫酸、60分間揺動

クロムクレゾールグリーンを染る：90 %黄色、

処理液のpH：2.8～3.0

クロム鞣製：

1.15 %のクロム鞣剤（ Cr_2O_3 2.6 %、塩基度33 %）

（例えばクロモザールB[®]、バイエルAG）

60分間揺動、処理液のpH：3～3.3

3.5 %のクロムポリアクリレート鞣剤（ Cr_2O_3

7.2 %、ポリアクリレートの分子量1200

た牛生皮100 kgを下記のように処理する：

家具革：

浸漬：

25.0 %の水、温度23 °C

5.0 %の食塩

15分間揺動、5.6 °Be'

+ 0.7 %の硫酸、85 %（1 : 5）、

10分間揺動

+ 0.5 %の濃硫酸（1 : 10）

60分間揺動、pH 2.8～3

クロム鞣製：

+ 3.2 %のクロム鞣剤（塩基度33 %）

（例えばクロモザールB[®]、バイエルAG）

60分間揺動、pH 3.0～3.3

+ 2.8 %のクロムポリアクリレート鞣剤（酸化クロム7.2 %、分子量1200～1300、生成物2と同じ）、 $\text{or} : \text{COOH}$ 比1 : 0.4、ポリアクリレートの硫黄含量 7.7重量%

+ 0.5 %の酸化マグネシウム

1夜又は6時間揺動、温度40 °C

最終液のpH: 4.0 ~ 4.2
 酸化クロム供給: 1.0 %
 酸化クロム: 革: 4.0 %
 液処理液: 0.87 g / l
 収縮温度: < 100 °C
 ウェット・ブルー中のクロム分散は均一である。

ウェット・ブルーを公知方法で、例えば芳香族合成タンニン剤及び／又は植物タンニン様剤で後鞣し、染色し、加脂する。完成した革は非常に柔軟であり、均一に染色されている。同時にこの革は美しい銀面光沢を示す。しかし例1の革に比べて充実さ及び硬銀面性はとぼしい。

使用例4

割り厚さ3.5 mmの、脱解され、酵解された牛生皮100 kgを下記のようにして処理する:

靴上革:

浸酸:

25.0 %の水、温度23 °C
 5.0 %の食塩、10 ~ 15 分間揺動

温度40 °C

最終pH値: 4.0 ~ 4.2

酸化クロム: 革: 3.9 %

液処理液(処理液の25 %): 1.5 g / l

酸化クロム供給: 1.3 %

収縮温度: 98 °C

ウェット・ブルーのクロム分散は、使用例2におけるよりも均一ではない。

ウェット・ブルーを公知方法で、例えば芳香族合成タンニン剤及び／又は植物タンニン様剤を用いて後鞣し、染色し、加脂する。得られる革は柔軟であり、より濃く染色しているが、触感がなく、使用例2の革に比べて銀面性が乏しい。

使用例5

実施方法は使用例2と同じである。

クロムポリアクリレート様剤3.7 %を使用 (Cr₂O₃ 7.2 %、Cr : COOH 比 1 : 3.8、ポリアクリレートの分子量1200 ~ 1300、ポリアクリレートの硬質含量7.7重量%、生成物

0.7 %の酸、10 分間揺動

0.5 %の硫酸、60 分間揺動

プロムクレゾールグリーンを染る: 90 %
 黄色

処理液のpH: 2.8 ~ 3.2

3.7 %のクロムポリアクリレート様剤 (Cr₂O₃

7.2 %、ポリアクリレートの分子量1200 ~ 1300、生成物2と同じ、Cr : COOH 比は1 : 0.4) 60 分間揺動、

ポリアクリレートの硬質含量 7.7重量%。

クロム様剤:

1.15 %のクロム様剤(塩基度33 %、Cr₂O₃ 26 %、例えばクロモザール B[®]、パリエル AG)

60 分間揺動、処理液のpH: 3.2

3.2 %のクロム様剤(塩基度67 %、Cr₂O₃ 21 %、例えばバイクロム A[®]、パリエル AG)

0.35 %の酸化マグネシウム

1 夜又は6 時間揺動

3と同じ)。

分析データ:

革の Cr₂O₃ 含量: 4.1 %

液処理液(25 %)中の Cr₂O₃ 含量: 0.78 g / l

収縮温度: 97 °C

酸化クロム供給: 1.3 %

革は硬銀面性であり、均一に染色されているが、例2の革に比べて柔軟性及び充実性にとぼしく、染色変化がある(例えば青色から緑褐色への色調変化)。(ウェット・ブルー断面でのクロムの不均一な分散、強すぎる収斂剤に基づく銀面及び肉面のクロムの過負荷及びそれによる拡散の悪化)。同時に銀面緊強(Narbensug)の傾向が確認された。

使用例6

実施方法は使用例4と同じである。

クロムポリアクリレート様剤(Cr₂O₃ 7.2 %、Cr : COOH 比 1 : 3.8、ポリアクリレートの分子量1200 ~ 1300、生成物3と同じ) 3.7 %を使用。

分析データ：

革中の Cr_2O_3 含量：3.7 %

残処理液 (25 %) 中の Cr_2O_3 含量：1.8 g/l

収縮温度：94℃

酸化クロム供給： Cr_2O_3 1.3 %

得られる革は使用例5の革より柔軟であり充実しており、染色変化も僅かである。しかし使用例2の革の全体特性 (即ち柔軟性、填充性及び染色) には及ばない。

使用例7

実施方法は使用例4と同じである。

クロムポリアクリレート様剤 [Cr_2O_3 3.4 %、 Cr : COOH 比 1 : 2.2 ; アクリレート共重合体 (アクリル酸90 %、アクリル酸エチル10 %) の分子量2100、生成物4と同じ] 3.7 % を使用。

分析データ：

酸化クロム供給 Cr_2O_3 1.2 %

革の酸化クロム：4.1 %

残処理液 (25 %) 中の酸化クロム：0.3 g/l

低分子量のポリアクリル酸生成物PIA (40 % の溶液；分子量=1250) 80 g 及び水 644 g にクロム様剤 (酸化クロム2.6 %、塩基度3.3 %) 27.6 g を加え、生成物1で記載したように更に処理する。

分析データ：pH純粋：1.59

pH (10 %) : 2.50

Cr_2O_3 含量：7.2 %

Cr : COOH 比：1 : 0.4

生成物3

低分子量のポリアクリル酸生成物PIA (40 % 溶液、分子量=1250) 1 kg にクロム様剤 (酸化クロム2.6 %、塩基度3.3 %) 380 g を加え、生成物1と同様に更に処理する。

分析データ：pH純粋：0.95

pH (10 %) : 1.95

Cr_2O_3 含量：7.2 %

Cr : COOH 比：1 : 3.82

生成物4：

共重合体 (アクリル酸90 %、アクリル酸エ

収縮温度：94℃

ウェット・ブルー中のクロム分散は不均一である (外面及び内面でクロムが多い)。得られる革は均一に染色されており、硬無面性である。しかし使用例4の革に比べて柔軟性が僅かである。染色の変化は確認されない。

クロムポリアクリレート様剤の製造

生成物1：低分子量のクロムポリアクリレート

低分子量のポリアクリル酸生成物P1a (硫黄含量7.7重量%) (40 % ; 分子量=1250) 328 g 及び水396 g に絶えず攪拌しながら徐々にクロム様剤 (酸化クロム2.6 %、塩基度3.3 %) 27.6 g を加える。全部のクロム様剤が錯形成下に溶解した後、更に2~3時間攪拌し、単時間70~80℃に加熱し、冷却する。

分析データ：pH (10 %) : 1.93

pH (純粋な) : 1.00

Cr_2O_3 含量：7.2 %

Cr : COOH 比：1 : 1.6

生成物2：

アル10 %、40重量%、分子量2100、重合法は生成物P1aと同じ) 1 kg にクロム様剤 (酸化クロム2.6 %、塩基度3.3 %) 150 g を加え、2時間攪拌し、15分間70℃に加熱する。

分析データ：pH純粋：0.82

pH (10 %) : 1.84

Cr_2O_3 含量：3.4 %

Cr : COOH 比 1 : 2.2

生成物5：

生成物1を参照にして行いが、硫黄不含のポリアクリル酸生成物P1bを使用する (製造指針参照)。

生成物6：

生成物Pと同様に製造するが、分子量500及び重合体の乾燥含量の1.4重量%である硫黄含量を有するポリアクリル酸 (生成物P1c) を使用する。

生成物7：

生成物P1を参照にして行いが、アクリル酸

80%及びヒドロキシエチルアクリレート20%から成る共重合体(生成物P1aの重合法と同様に共重合体を製造)を使用する。

生成物P1a:

分子量1200を有する低分子量のポリアクリル酸の2工程酸化還元パッチ法での製造

第1工程の全パッチ(H_2O 7.49kg、アクリル酸2.33kg、メルカプトエタノール466g及び1%の H_2O_2 溶液2.3g)を反応容器に前以つて装入し、室温でペルヒドロール(30% H_2O_2) 585gの添加により開始する。その際温度は80℃に上昇する。最高温度を越えた後、35℃に冷却し、第2工程の全パッチ(アクリル酸2.33kg及びメルカプトエタノール466g)を添加し、再びペルヒドロール585gの添加により開始する。温度は85℃に上昇する。最高温度に達した後を1時間攪拌し、引続き冷却する。

重合体はpH 1.5、固体含量40%、粘度<110 mPa.s、 $\eta_{sp}/c < 5 ml/g$ を有

ブルックフィールド粘度計で測定した体含量は43.0%である。 η_{sp}/c (akt. Viskosität) 31 mPa.s及びメタノール中の(ウペロー粘度計で測定した粘度) η_{sp}/c 4.8 ml/gが判明した。pH値は1である。

生成物P1o

3段階の酸化還元パッチでの溶液重合体(分子量約500~600)としての極めて低分子量のアクリル酸の製造

馬蹄羽根攪拌機、温度計及び冷却器を具備した内容2lのヴァイツシエン・ポットに脱塩水600g、アクリル酸133.3g、メルカプトエタノール46.6g及びペルヒドロール(30%の過酸化水素溶液)58.3gを前以つて装入し、1%の硫酸鉄(II)溶液1mlを用いて開始する。直ちに温度は90℃まで上昇し、次いで直ちに再び降下する。約30分後にパッチを35℃に冷却する。これにアクリル酸133.3g及びメルカプトエタノール46.6gを添加し、ペルヒドロール58.3gを用いて第2工程を開始する。第1工程と同様に温度は著しく上昇する。約30分後に約35℃に冷却する。その後アクリ

する。

生成物P1b:

調整剤を用いない低分子量のアクリル酸の製造法

馬蹄羽根攪拌機、温度計及び冷却器を具備した内容2lのヴァイツシエン・ポット(Wittschen-Topf)に脱塩水550gを前以つて装入し、攪拌下に(約100 rpm)81℃に加熱する。この温度に達したら単量体供給を開始する。これは、前以つて脱塩水100gに溶かしたアクリル酸400g及びペルオキシ硫酸アンモニウム80gから成る。供給漏斗から連続的に2時間添加し、その際開始直後に97℃までの著しい温度上昇がおこる。供給してから1時間後、脱塩水100gに溶解したペルオキシ硫酸アンモニウム80gを反応混合物に添加する。その際温度上昇は全く観察されない。供給後パッチをなお2時間80℃で攪拌し、次いで冷却し、濾過し、注入する。

重合体は僅かに混濁しており無色である。固

ル酸133.3g及びメルカプトエタノール46.6gから成る第3工程パッチを添加し、ペルヒドロール58.3gを用いて開始する。

全重合時間の間、約110 rpmで攪拌する。冷却時間後、僅かに混濁した無色の沈澱を濾過する。固体含量は41.0%である。メタノール中の η_{sp}/c 3.3 ml/gが確認された。pH値は1.5である。

使用例8

実施方法は使用例2と同じである。 Cr_2O_3 7.2%、 $Cr:OORH$ 1:1.35のクロムポリアクリレート誘剤3.5%を使用する。アクリレート共重合体(アクリル酸80%、ヒドロキシエチルアクリレート20%)の分子量:1000~1300、生成物7と同じ;共重合体の硫黄含量7.7%。

分析データ:

酸化クロム:革:4.2%

残処理液(処理液の25%):1.15g/g
クロムオキシドアクリレート:1.3%

収縮温度：100℃

得られる革は使用例2の革に比して若干充実しており、柔軟性は乏しい。

使用例9

実施方法は使用例2と同じである。

クロムポリアクリレート媒剤（酸化クロム7.2%、 $\text{Cr} : \text{COOH}$ 1 : 1.65、硫黄不含のアクリレート共重合体の分子量1000～1300、生成物5と同じ）3.5%を使用。

分析データ：

酸化クロム：革 4.3%

残処理液（処理液の25%）：0.98g/l

クロムオキシドアクリレート：1.3%

得られるウエント・ブルーは使用例2のウエント・ブルーより暗青色の色を有する。得られる革は使用例2の革より均一な染色性が乏しい。

使用例10

実施方法は使用例2と同じである。

クロムポリアクリレート媒剤（酸化クロム7.2%、 $\text{Cr} : \text{COOH}$ 比 1 : 1.6、アクリレート

共重合体の分子量500～600、重合体の乾燥重量に対する硫黄含量14%、生成物6と同じ）3.5%を使用。

分析データ：

酸化クロム：革：4.55%

残処理液：0.6g/l

クロムオキシドアクリレート含量：1.3%

得られる革は良好な充実さ、柔軟性及び非常に均一な染色により卓越している。

代理人 弁理士 矢野敏雄



第1頁の続き

⑤Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
C 08 F 20/04	MLW	8620-4J
⑦発明者	チルマン・テーター	ドイツ連邦共和国ゼーハイム・ユーゲンハイム・プレス ラウアー・シユトラーセ 35
⑦発明者	ゲルトルート・グイツク	ドイツ連邦共和国ダルムシュタット12・アウミューレンヴ エーク 36

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.